

$$\begin{array}{c} Ar-N=N-J-N-X_1 \\ \quad \quad \quad | \\ \quad \quad \quad R_7 \end{array} \left[ \begin{array}{c} N-R_8 \\ | \\ L \\ | \\ N-R_9 \\ | \\ X_1 \end{array} \right]$$

RNSDOCID: 4JP 409286167A AJ &gt;

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平9-286167

(43) 公開日 平成9年(1997)11月4日

(51) Int.Cl. <sup>4</sup>	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
B 4 1 M 5/00			B 4 1 M 5/00	E
B 4 1 J 2/01			C 0 9 D 11/02	P S Z
2/21				P T G
C 0 9 D 11/02	P S Z		B 4 1 J 3/04	1 0 1 Y
P T G				1 0 1 A
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 19 頁)				

(21) 出願番号	特願平8-338200	(71) 出願人	000005968 三菱化学株式会社 東京都千代田区丸の内二丁目5番2号
(72) 出願日	平成8年(1996)12月18日	(72) 発明者	佐野 秀雄 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社総合研究所内
(31) 優先権主張番号	特願平8-34795	(72) 発明者	滝本 浩 神奈川県横浜市青葉区鴨志田町1000番地 三菱化学株式会社総合研究所内
(32) 優先日	平8(1996)2月22日	(74) 代理人	弁理士 長谷川 勇司
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 カラー画像の形成方法

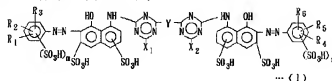
(57) 【要約】

【課題】 インクとしての諸特性に優れ、特にインクジェット方式の水溶性インクとしての適性も優れ、更に全てのインクが、バランスのとれた優れた記録画像の耐水性、耐光性、耐水性、色調の鮮明性、色濃度、相互の演色性を示す、優れた品質のカラー画質を与える方法を提供する。

【解決手段】 インクジェット方式により、マゼンタ、

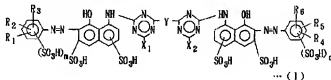
イエロー、及びシアンの水溶性インクを吐出し、カラー画像を形成する方法において、該マゼンタインクは、遊離酸の型が下記一般式 (I) で表される色素の一種以上を含有し、イエロー、及びシアンのインクも、各々特定の色素を使用したインクを用いてカラー画像を形成する方法。

【化1】



## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット方式により、マゼンタ、イエロー、及びシアンの水性インクを吐出し、カラー画像を形成する方法において、該マゼンタインクは、遊離酸の型が下記一般式(I)で表される色素の一種以上を含有し、該イエローインクは、カラーインデックス(C, I.)でアシッドイエロー23、並びにダイレクトイエロー86、132、142、及び遊離酸の型が下



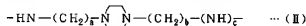
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキルスルホニル基、置換もしくは非置換の炭素数6～15のアリールスルホニル基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わし、

記一般式(a)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインクは、カラーインデックス(C, I.)でダイレクトブルー86、及び199、アシッドブルー9、並びに遊離酸の型が下記一般式(b)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有することを特徴とするカラー画像の形成方法。

## 【化1】

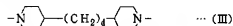
mは0、1または2の数を表わし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は-O-R<sub>7</sub>の基を表わし、R<sub>7</sub>は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シロクヘキシル基、または含窒素ヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有してもよく、Yは下記一般式(II)～(V)のいずれか1つで示される2価の結合基を示す。)

## 【化2】



(式(II)中、a、bはそれぞれ0～6の数を表わし、cは0、又は1の数を表わす。)

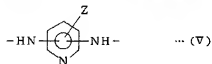
## 【化3】



(一般式(III)中、dは1～6の数を表わす。)

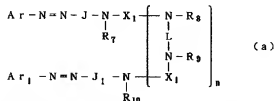


(一般式(IV)中、eは1～6の数を表わす。)



(式(V)中、Zは水素原子、又は炭素数1～4のアルキル基を表わす。)

## 【化4】



(式中、Ar、Ar<sub>1</sub>はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基であり、Ar、Ar<sub>1</sub>の少なくとも一つはCOOH基及びCOSH基から選択される置換基を少

なくとも一つ有し、J、J<sub>1</sub>はそれぞれ独立に下記(1)、(2)又は(3)

## 【化5】

(1)



(2)



(3)



[式中、各 $R_{11}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン基、CN基、ウレイド基及び $\text{NHCO}R_{12}$ 基から選択され、 $R_{12}$ は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、 $W_1$ はそれぞれ独立にアルキル基であり、 $W_2$ はそれぞれ独立に水素原子、CN基、 $\text{CON}R_{16}R_{17}$ 基、ビリジニウム基及び $\text{COOH}$ 基から選択され、 $Q$ は炭素数2〜8のアルキレン鎖であり、 $W_3$ は水素原子、アルキル

基又は $\text{COOH}$ 基であり、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。]で表わされる連結基であり、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基であり、 $L$ は2価の連結基であり、 $n$ は0または1であり、 $X_1$ はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(4)、(5)又は(6)

【化6】

(4)



(5)



(6)



[式中、 $Z_1$ は $\text{OR}_{13}$ 、 $\text{SR}_{13}$ 又は $\text{NR}_{14}R_{15}$ であり、 $Y_1$ は水素原子、塩素原子又はCN基であり、 $Y_2$ 塩素原子又はCN基であり、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は $R_{14}$ 及び $R_{15}$ はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。]で表わされる連結基

であり、該一般式(a)の化合物が $\text{SO}_3\text{H}$ 基を持たない場合は少なくとも2つの $\text{COOH}$ 基及び $\text{COSH}$ 基から選ばれた基を有し、一般式(a)の化合物が $\text{SO}_3\text{H}$ 基を持つ場合は、式中に $\text{COOH}$ 基及び $\text{COSH}$ 基から選ばれた基が少なくとも $\text{SO}_3\text{H}$ 基の数と同数である。}

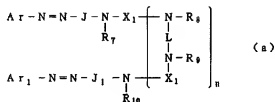
【化7】

P 9 6 1 8 4 3

【化身】



2  
【化1 2】



3  
【化1 4】


$$P_c(SO_3H)_j(SO_2-NR_{18}-L_1-NR_{19}-X_2-NR_{20}-G)_k \quad (b)$$

〔式中、Pcは金属を含有するフタロシアニン核であり、R<sub>18</sub>、R<sub>19</sub>、R<sub>20</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、L、

は2価の連結基であり、 $X_2$ はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(7)、(8)又は(9)

【化8】



〔式中、Z<sub>2</sub>はそれぞれ独立にNR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、SR<sub>13</sub>又はOR<sub>23</sub>であり、Y<sub>3</sub>はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、Z<sub>2</sub>、SR<sub>24</sub>又はOR<sub>24</sub>であり、Y<sub>4</sub>はそれぞれ独立に塩素原子又はCN基であり、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR<sub>21</sub>及びR<sub>23</sub>はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成してもよい。〕に表わされる連結状態であり、GはCO<sub>2</sub>H基

及びCOOH基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、(j+k)は3~4であり、一般式(b)の化合物は少なくとも一つのSO<sub>3</sub>H基を有し、かつCOSH基及びCOOH基から選択された基をSO<sub>3</sub>H基と同数以上有する。}

【請求項2】 マゼンタインクが、遊離酸の型が前記一般式（I）で示される色素から選ばれる少なくとも一種の色素、及び下記A群中に示されるキサンテン色素から選ばれる少なくとも一種の色素とを含有するインクであ

ることを特徴とする請求項1記載のカラー画像の形成方法。

【A群】カラーインデックス(C. I.)において、アシッドレッド50、51、52、87、91、92、93、94、95、98、及び289、ベシックレッド1、ベシックバイオレット10

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はカラー画像の形成方法に関し、更に詳しくは、インクジェット方式によりマゼンタ、イエロー、及びシアンの水溶性インクを組み合わせて用いるフルカラー画像の形成方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】インクジェット方式は、インクの小滴を種々の方式によりオリフィスから吐出させ被記録材に付着させ記録するものであり、こうしたインクジェット方式に使用されるインクは、次のような性能が要求される。

(1) 被記録材としてオフィスで汎用されている電子写真用紙、ファンホールド紙、ボンド紙のようなコート紙、アート紙あるいはコート紙のようなバルブ紙類の他、ポリエステルフィルム、ポリ塩化ビニルフィルムのような非多孔質フィルム上に形成された水性樹脂あるいは水性樹脂と有機又は無機微粒子よりなる皮膜などにも良好な記録が行えること。

(2) 耐水性、耐光性に優れた画像を与えること。

(3) 液媒体成分に対する溶解安定性あるいは保存安定性が高く、吐出オリフィスの目詰まりを生じにくいこと。

(4) 光学濃度が高く、色調が鮮明で、かつ再現性の良好な画像を与えること。

【0003】このような厳しい要求を満足させるため、例えば特開昭54-89811号、特開昭55-54367号、特開昭57-76071号、特開昭57-164170号、特開昭57-195775号、特開昭57-

-197191号、特開昭58-12786号、特開昭58-101171号、特開昭59-75964号、特開昭59-106989号、特開昭62-197466号、特開昭62-199665号、特開昭62-199666号、特開昭62-199667号、特開昭63-28690号のように多数の特許が出願されているが、未だ完全なものとは得られていない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記(1)～(4)の要求を全てバランス良く十分に満足するインクを用い、優れたカラー画像を与えるインクジェット記録方法を提供することである。

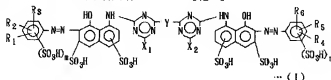
【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、インクに要求される(1)～(4)までの特性は、インクに含有される水溶性色素の特性に大きく左右され、その特定の組み合わせが、前記(1)～(4)の全ての特性を満足し、かつ得られるカラー画像も優秀であるカラー画像形成方法に好適なインクセットを考えることを見出し、本発明に至った。

【0006】即ち本発明の要旨は、インクジェット方式により、マゼンタ、イエロー、及びシアンの水溶性インクを吐出し、カラー画像を形成する方法において、該マゼンタインクは、遊離酸の型が下記一般式(I)で表される色素の一種以上を含有し、該イエローインクは、カラーインデックス(C. I.)でアジッドイエロー-23、並びにダイレクトイエロー-86、132、142、及び遊離酸の型が下記一般式(a)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインクは、カラーインデックス(C. I.)でダイレクトブルー-86、及び199、アジッドブルー-9、並びに遊離酸の型が下記一般式(b)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有することを特徴とするカラー画像の形成方法に存する。

【0007】

【化9】



【0008】(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキル基、炭素数1～9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、置換もしくは非置換の炭素数1～9のアルキルスルホン基、置換もしくは非置

換の炭素数6～15のアリールスルホン基、カルボキシ基、または、カルボン酸エステルの基を表わし、mは0、1または2の数を表わし、X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は-O-R<sub>7</sub>の基を表わし、R<sub>7</sub>は、水素原子、炭素数1～8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アルキル基、シクロヘキシル基、または含窒素ヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよく、Yは下記一般式(II)～

【化10】



1~4のアルキル基を表わす。)

[0013]

【化12】



... (IV)

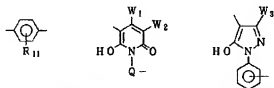
... (v)



立に下式(1)、(2)又は(3)

【化13】

(3)



素原子、アルキル基又はCOOH基であり、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。]で表わされる連結基であり、 $R_7$ 、 $R_8$ 、 $R_9$ 、 $R_{10}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基であり、 $L$ は2価の連結基であり、 $n$ は0または1であり、 $X_1$ はそれぞれ独立にカルボニル基又は式(4)、(5)又は(6)

【化14】

(4)



(5)



(6)



【0018】〔式中、 $Z_1$ は $OR_{13}$ 、 $SR_{13}$ 又は $NR_{14}$ 、 $R_{15}$ であり、 $Y_1$ は水素原子、塩素原子又は $CN$ 基であり、 $Y_2$ 塩素原子又は $CN$ 基であり、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又は $R_{14}$ 及び $R_{15}$ はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕で表

わされる連結基であり、該一般式 (a) の化合物が $SO_3H$ 基を持たない場合は少なくとも2つの $COOH$ 基及び $CO_2SH$ 基から選ばれた基を有し、一般式 (a) の化合物が $SO_3H$ 基を持つ場合は、式中に $COOH$ 基及び $CO_2SH$ 基から選ばれた基が少なくとも $SO_3H$ 基の数と同数である。}

【0019】

【化15】

P961843

【化16】

(4)



(5)



(6)



【化17】

(7)



(8)



(9)



【0020】

$$Pc(SO_3H)_j(SO_2-NR_{18}-L_1-NR_{19}-X_2-NR_{20}-G)_k \quad (b)$$

〔式中、 $Pc$ は金属を含有するフタロシアニン核であり、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、アル

キル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、 $L_1$



は2価の連結基であり、 $X_2$ はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(7)、(8)又は(9)

(7)



(8)



(9)



【0022】[式中、 $Z_1$ はそれぞれ独立にNR<sub>21</sub>R<sub>22</sub>、SR<sub>23</sub>又はOR<sub>23</sub>であり、 $Y_1$ はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、 $Z_2$ 、SR<sub>24</sub>又はOR<sub>24</sub>であり、 $Y_4$ はそれぞれ独立に塩素原子又はCN基であり、R<sub>21</sub>、R<sub>22</sub>、R<sub>23</sub>、R<sub>24</sub>はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラルキル基又は置換アラルキル基であり、又はR<sub>21</sub>及びR<sub>22</sub>はこれらが結合された塩素原子と一緒に5員環又は6員環を形成してもよい。]で表わされる連結基であり、GはCOSH基及びCOOH基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、(j+k)は3~4であり、一般式(b)の化合物は少なくとも一つのSO<sub>3</sub>H基を有し、かつCOSH基及びCOOH基から選択された基をSO<sub>3</sub>H基と同数以上有する。】

【0023】

【発明の実施の形態】次に本発明をさらに詳細に説明すると、インクジェット方式に用いられる水性インクの色素としては、種々の性能が要求されるが、特にカラー画像を形成する場合には、一般的な性能に加えてマゼンタ、イエロー、及びシアンの各色素の耐光性、耐水性等の性能が相互にバランスがとれており、かつ相互の染色関係が良好であることが重要であり、このような特性を備えた3色の色素の組み合わせを求めることは極めて困難なことであったが、本発明によって、以下に述べるごとく一群の特定の色素の組み合わせによって最も優れたインクジェット方式によるカラー画像の形成方法が実現されたものである。

【0024】本発明のマゼンタインクに使用される色素は、遊離酸の型が前記一般式(I)で表されるものである。詳しくは前記一般式(I)において、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>で表わされる置換基としてはそれぞれ独立に置換もしくは非置換の炭素数1~9のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、イソプロピル基、n-ブチル基、トリフロロメチル基、ジメチルアミノメチル基等)、炭素数1~9のアルコキシ基(例えば、メトキシ基、イソプロポキシ基、n-

【0021】

【化16】

ブトキシ基等)、ハロゲン原子(例えば、フッ素原子、塩素原子、臭素原子等)、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基(例えば、カルバモイル基、N、N-ジメチルカルバモイル基、フェニルカルバモイル基等)、置換もしくは非置換のスルファモイル基(例えば、スルファモイル基、N-メチルスルファモイル基、N-エチルスルファモイル基、N-エチル-N-フェニルスルファモイル基、N、N-ジメチルスルファモイル基、p-カルボキシフェニルスルファモイル基等)、置換もしくは非置換のアミノ基(例えば、N-メチルアミノ基、カルバモイルアミノ基、N、N-ジエチルアミノ基、アセチルアミノ基、N-メチル-N-アセチルアミノ基等)、ニトロ基、スルホン酸エステルの基(例えば、フェノキシスルホン基等)、置換もしくは非置換の炭素数1~9のアルキルスルホン基(例えば、ヒドロキシエチルスルホン基)、置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリールスルホン基(例えば、ベンジルスルホン基等)、カルボキシ基(COOH基)、及びカルボキシエステルの基(例えば、メトキシカルボニル基等)が挙げられる。

【0025】m、nはそれぞれ0、1または2を表す。 $X_1$ 、 $X_2$ は-O-R<sub>7</sub>の基を表わし、R<sub>7</sub>で表される置換基としては、水素原子、置換もしくは非置換の炭素数1~8のアルキル基(例えば、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-オクチル基、エチルヘキシル基、イソプロピル基、tert-ブチル基等のアルキル基)、置換もしくは非置換の炭素数2又は3のアルケニル基(例えば、ビニル基、アリール基等)、アリール基(例えば、フェニル基、4-ニトロフェニル基、4-ブチルフェニル基、4-カルボキシフェニル基等)、アラルキル基(例えば、ベンジル基、フェネチル基等)、シクロヘキシル基、含窒素ヘテロサイクリック基(例えば、ピリジル基等)等が挙げられる。

【0026】また、Yは下記一般式(II)~(V)のいずれかで示される二種の結合基をあらわす。

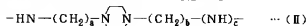
【0027】

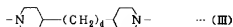
【化17】

【化18】

【0028】(一般式(II)中、a、bはそれぞれ0~6の数を表わし、cは0、又は1の数を表わす。)

【0029】

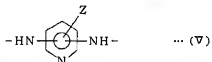




(一般式 (III) 中、d は 1 ~ 6 の数を表わす。)



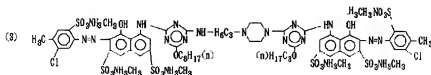
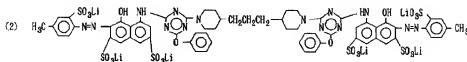
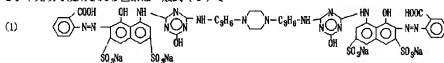
(一般式 (IV) 中、e は 1 ~ 6 の数を表わす。)



【0030】(一般式 (V) 中、Z は水素原子、又は、炭素数 1 ~ 4 のアルキル基を表わす。)

本発明において好ましくは、m 及び n はそれぞれ 0 又は 1 である。m 及び n が 0 又は 1 の場合、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> 及び R<sub>3</sub> の少なくとも 1 つ並びに R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub> 及び R<sub>6</sub> の少なくとも 1 つは水素原子以外の基であるのが良い。

【0031】本発明で使用される色素は一般式 (I) で



【0034】

示される遊離酸型のまま使用してもよいが、塩型でもよい。また複数ある酸の基の一部が塩型のものであってもよい。塩型の色素と遊離酸型の色素が混在していてもよい。このような塩型の例として Na、Li、K 等のアルカリ金属の塩、アルキル基もしくはヒドロキシアルキル基で置換されていてもよいアンモニウムの塩、又は有機アミンの塩があげられる。有機アミンの例として、低級アルキルアミン、ヒドロキシ置換低級アルキルアミン、カルボキシ置換低級アルキルアミン及び炭素数 2 ~ 4 のアルケレンイミン単位を 2 ~ 10 個有するポリアミン等があげられる。これらの塩型の場合、その種類は 1 種類に限られず複数種混在していてもよい。

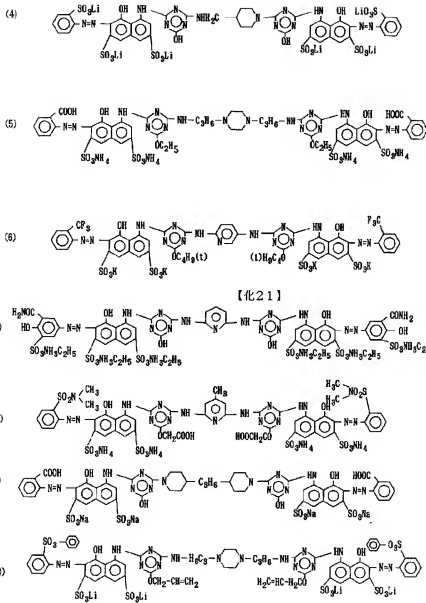
【0032】これ等のマゼンタインクに使用される一般式 (I) の色素の具体例としては、例えば以下の N o.

(1) ~ (23) に示す構造の色素が挙げられる。

【0033】

【化 19】

【化 20】

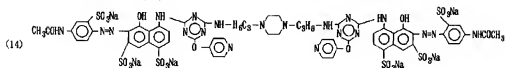
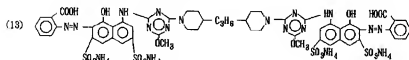
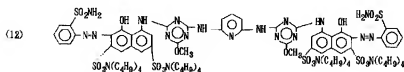
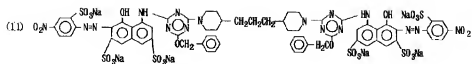


【0035】

【化21】

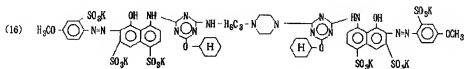
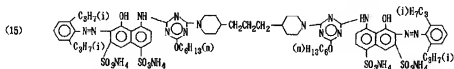
【0036】

【化22】



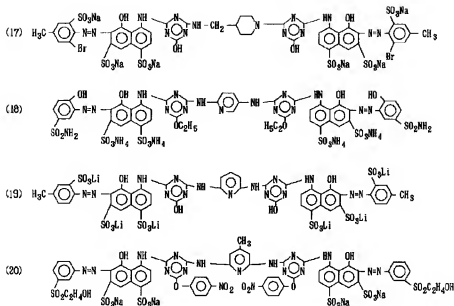
【0037】

【化23】



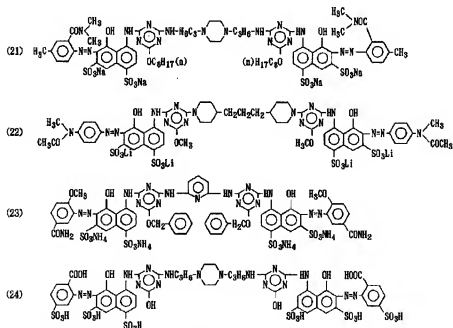
【0038】

【化24】



【0039】

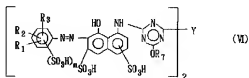
【化25】



【0040】本発明において特に好ましくは、遊離酸の形が以下の一般式 (VI) で示される色素が使用される。この色素は、色調、耐水性、実用性の面で、本願で用いられる色素の中でも特に好ましい。

【0041】

【化26】



【0042】式 (VI) 中、 $R_1$ 、 $R_2$ 、 $R_3$ 、 $R_7$ 、 $n$ 、及び  $Y$  は前記一般式 (I) と同じ定義である。  
本発明においては、マゼンタインクとして、以上詳述し

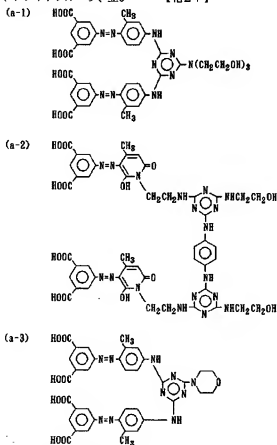
たような一般式(1)で表されるマゼンタ染料の一種以上を含むインク、イエローインクとして、カラーインデックス(CI)のアシッドイエロー23、並びにダイレクトイエロー86、132、142、及び遊離酸の型が前記一般式(a)で示される化合物からなる群から選択されるイエロー染料の一種以上を含むインク、及びシアニンインクとして、カラーインデックス(CI)のダイレクトブルー86、及び199、アシッドブルー9、並び

に遊離酸の型が前記一般式(b)で示される化合物からなる群から選択されるシアニン染料の一種以上を含むインク、3色の水性インクを使用するものである。

【0043】イエローインクに使用される遊離酸の型が遊離酸の型が前記一般式(a)で示される化合物の具体例の一例は、以下に示すようなものが挙げられる。

【0044】

【化27】



【0045】シアニンインクに使用される遊離酸の型が遊離酸の型が前記一般式(a)で示される化合物の具体例の一例は、以下に示すようなものが挙げられる。

【0046】

【化28】

【0048】本発明において、インク中にその全量に対して0.1〜10重量%、好ましくは0.5〜5重量%の尿素、チオ尿素、ビウレット、セミカルバジドから選ばれる化合物を添加したり、又0.001〜0.5重量%の界面活性剤、この他ポリビニルアルコール、セルロース類、水溶性樹脂等の粘度調整剤、ジェタノールア

ン、トリエタノールアミン等の表面張力調整剤、緩衝液等によるpH調整剤、防曇剤等を添加することによって、インク品質、印字後の速乾性及び印字品位等をより一層改良することができる。

【0049】本発明は、インクジェット記録方式のプリンター用インクとして、上記のような特定のマゼンタ、イエロー、及びシアンのインクを組み合わせる使用することによって、良好なフルカラー印刷等のカラー画像の形成が行えるものである。インクジェット記録方式のプリンターとしては、電気エネルギーを使用する方式、又は熱エネルギーを使用する方式、及びオンデマンド方式、又はコンティニューアス方式のいずれにも使用でき、特に限定されない。

【0050】

【実施例】以下本発明を実施例について更に詳細に説明するが、本発明はその要旨を越えない限りこれ等の実施例に限定されるものではない。尚、下記において、部又は%とあるのは特に断らない限り、重量基準である。

【参考例1】

(インクの調製) 下記に示した組成の各成分を混合し、次いで平均孔径0.45 $\mu$ mのテフロンフィルターで加圧ろ過した後、真空ポンプ及び超音波洗浄機で脱気処理して、マゼンタイエロー、及びシアンの各色の水溶性インクを調製した。

マゼンタインク(1)

前記No.(1)の色素	2部
水	69部
ジエチレングリコール	18部
ポリエチレングリコール	11部
(重量平均分子量200)	
イエローインク(1)	
アシッドイエロー23	2部
水	69部
ジエチレングリコール	18部
ポリエチレングリコール	11部
(重量平均分子量200)	
シアンインク(1)	
ダイレクトブルー86	2部
水	69部
ジエチレングリコール	18部
ポリエチレングリコール	11部
(重量平均分子量200)	
マゼンタインク(2)	
No.(9)の色素	3部
水	69部
トリエチレングリコール	15部
グリセリン	13部
イエローインク(2)	
ダイレクトイエロー86	3部
水	69部

トリエチレングリコール	15部
グリセリン	13部
シアンインク(2)	
ダイレクトブルー199	3部
水	69部
トリエチレングリコール	15部
グリセリン	13部
マゼンタインク(3)	
No.(19)の色素	2部
アシッドレッド52	1部
水	77部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル3部	
ポリエチレングリコール	17部
(重量平均分子量300)	
イエローインク(3)	
ダイレクトイエロー132	2部
水	78部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル3部	
ポリエチレングリコール	17部
(重量平均分子量300)	
シアンインク(3)	
アシッドブルー9	3部
水	77部
ジエチレングリコールモノブチルエーテル3部	
ポリエチレングリコール	17部
(重量平均分子量300)	
マゼンタインク(4)	
No.(4)の色素	2部
水	74部
グリセリン	8部
ジエチレングリコール	8部
尿素	8部
イエローインク(4)	
ダイレクトイエロー142	2部
水	74部
グリセリン	8部
ジエチレングリコール	8部
尿素	8部
シアンインク(4)	
ダイレクトブルー86	2部
水	74部
グリセリン	8部
ジエチレングリコール	8部
尿素	8部
マゼンタインク(5)	
No.(1)の色素	3部
水	72部
グリセリン	15部
2-ヒロリドン	5部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5部



イエローインク (5)	
No. (a-1) の色素	3部
水	72部
グリセリン	15部
2-ピロリドン	5部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5部
シアンインク (5)	
No. (b-1) の色素	3部
水	72部
グリセリン	15部
2-ピロリドン	5部
トリエチレングリコールモノブチルエーテル	5部
〔参考例2〕	

(被記録材の調製) 基材として厚さ150μmのポリ塩化ビニルフィルムを用い、インク吸収層としてポリアミド樹脂水溶液 (固形分30%) 50重量部及び尿素ホルブリン樹脂12重量部からなる組成物をバーコートを用いて乾燥厚20μmなるようにフィルム上に塗布し、これを80℃で10分の条件で乾燥し、被記録材を得た。

【0051】〔実施例1〕参考例1で得られたマゼンタインク (1)、イエローインク (1)、及びシアンインク (1) の3色を1セットとし、マゼンタインク (3)、イエローインク (3)、及びシアンインク (3) の3色を1セットとし、マゼンタインク (4)、イエローインク (4)、及びシアンインク (4) の3色を1セットとし、更にマゼンタインク (5)、イエローインク (5)、及びシアンインク (5) の3色を1セットとしたインクセットを各々用いて、インクジェットプリンター (商品名IO-735、シャープ社製品) を用いて、電子写真用紙 (ゼロックス株式会社製品)、ボンド紙、及びブストクフォーム用紙 (ライオン事務機株式会社製品) の各々にインクジェット記録を行い、下記

(a)、及び(b)の方法による速乾性及び印字品位の評価を行った。

(a) 速乾性

インクジェット記録後、60秒間放置後、印字部を指でこすり、画像のずれの有無を目視で判定した。

(b) 印字品位

印字された各ドットについて顕微鏡観察し、ドット周辺

のフェーザリング (ヒゲ状の滲み) の有無、及び輪郭のシャープさを目視により評価した。

【0052】また、下記(c)～(f)の方法に従って、インクジェット記録に関する評価を行った。

(c) インクの長期保存性

インクをガラス容器に密閉し、0℃と60℃で6ヶ月間保存した後でも、不溶分の析出は認められず、インクの物性や色調にも変化がなかった。

(d) 吐出安定性

室温、5℃、及び40℃での雰囲気中でそれぞれ24時間の連続吐出を行ったが、いずれの温度でも終始安定した高品質の記録が行えた。

(e) 吐出応答性

2秒毎の間欠吐出と、2ヶ月間放置後の吐出についてオリフィス先端での目詰まりを観察したが、いずれも認められず、安定で均一な吐出が行えた。

(f) 記録画像の品質

記録された画像は、濃度が高く鮮明であった。室内光に3ヶ月間晒した後の濃度の低下率は1%以下であり、また水中に1分間浸漬した後の画像の滲みも極めて僅かであった。

【0053】また、記録されたフルカラーの画像もその色バランスが良好で、原色に近い記録が行えた。

〔実施例2〕参考例1のマゼンタインク (2)、イエローインク (2)、及びシアンインク (2) のインクを1セットとして用いて、参考例2の被記録材上に実施例1と同様にして記録を行い、(a)～(f)の評価を行った結果、いずれも良好であった。

【0054】

〔発明の効果〕本発明によれば、マゼンタ、イエロー、及びシアン の3色の水性インクに使用されている色素は、それぞれいづれも液体中における溶解安定性、保存安定性、記録特性 (信号応答性、液滴形成の安定性、吐出安定性、長時間の連続記録性、長時間の記録休止後の吐出安定性)、被記録材への定着性等の諸物性に優れ、一般のインクジェット方式の水性インクとしての適性も有しており、特に全てのインクがバランスのとれた優れた記録画像の耐候性、耐光性、耐水性、色調の鮮明性、色濃度、相互の演色性を有するため、優れた品質のカラー画像を与えることができる。

#### 【手続補正書】

【提出日】平成9年1月20日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

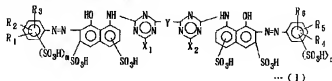
【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット方式により、マゼンタ、イエロー、及びシアンの水性インクを吐出し、カラー画像を形成する方法において、該マゼンタインクは、遊離酸の型が下記一般式(1)で表される色素の一種以上を含有し、該イエローインクは、カララインデックス(C. I.) でアッシュイエロー23、並びにダイレイトイエロー86、132、142、及び遊離酸の型が下

記一般式(a)で示される化合物からなる群から選択される色素の一種以上を含有し、該シアンインクは、カラーインデックス(C.I.)でダイレクトブルー86、及び199、アシッドブルー9、並びに遊離酸の型が下記一般式(b)で示される化合物からなる群から選択さ

れる色素の一種以上を含有することを特徴とするカラー画像の形成方法。

#### 【化1】



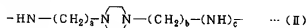
(式中、R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、R<sub>4</sub>、R<sub>5</sub>及びR<sub>6</sub>は、それぞれ独立に、置換もしくは非置換の炭素数1~9のアルキル基、炭素数1~9のアルコキシ基、ハロゲン原子、水素原子、ヒドロキシル基、置換もしくは非置換のカルバモイル基、置換もしくは非置換のスルファモイル基、置換もしくは非置換のアミノ基、ニトロ基、スルホン酸エステルの基、置換もしくは非置換の炭素数1~9のアルキルスルホン基、置換もしくは非置換の炭素数6~15のアリールスルホン基、カルボキシル基、または、カルボン酸エステルの基を表わし、

mは0、1または2の数を表わし、

X<sub>1</sub>、X<sub>2</sub>は-O R<sub>7</sub>の基を表わし、

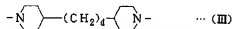
R<sub>7</sub>は、水素原子、炭素数1~8のアルキル基、炭素数2又は3のアルケニル基、アリール基、アラルキル基、シロクヘキシル基、または含窒素ヘテロサイクリック基を表わし、これらのうち水素原子以外は置換基を有していてもよく、Yは下記一般式(II)~(V)のいずれか1つで示される二価の結合基を示す。)

#### 【化2】

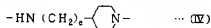


(式(II)中、a、bはそれぞれ0~6の数を表わし、cは0、又は1の数を表わす。)

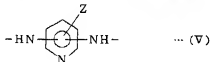
#### 【化3】



(一般式(III)中、dは1~6の数を表わす。)

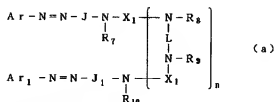


(一般式(IV)中、eは1~6の数を表わす。)



(式(V)中、Zは水素原子、又は炭素数1~4のアルキル基を表わす。)

#### 【化4】



(式中、Ar、Ar<sub>1</sub>はそれぞれ独立にアリール基又は置換アリール基であり、Ar、Ar<sub>1</sub>の少なくとも一つはCOOH基及びCO<sub>2</sub>H基から選択される置換基を少なくとも一つ有し、J、J<sub>1</sub>はそれぞれ独立に下式

(1)、(2)又は(3)

#### 【化5】

(1)



(2)



(3)



〔式中、各 $R_{11}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルコキシハロゲン基、CN基、ウレイド基及び $NHCO R_{12}$ 基から選択され、 $R_{12}$ は水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラールキル基又は置換アラールキル基であり、 $W_1$ はそれぞれ独立にアルキル基であり、 $W_2$ はそれぞれ独立に水素原子、CN基、 $CONR_{13}R_{17}$ 基、ピリジニウム基及び $COOH$ 基から選択され、 $Q$ は炭素数2～8のアルキレン鎖であり、 $W_3$ は水素原子、アルキル

基又は $COOH$ 基であり、 $R_{16}$ 、 $R_{17}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基又は置換アルキル基である。〕で表わされる連結基であり、 $R_{17}$ 、 $R_{18}$ 、 $R_9$ 、 $R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基であり、 $L$ は2個の連結基であり、 $n$ は0または1であり、 $X_1$ はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(4)、(5)又は(6)

〔化6〕

(4)



(5)



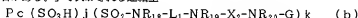
(6)



〔式中、 $Z_1$ は $OR_{13}$ 、 $SR_{13}$ 又は $NR_{14}R_{15}$ であり、 $Y_1$ は水素原子、塩素原子又はCN基であり、 $Y_2$ 塩素原子又はCN基であり、 $R_{13}$ 、 $R_{14}$ 、 $R_{15}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルケニル基、置換アルケニル基、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラールキル基又は置換アラールキル基であり、又は $R_{14}$ 及び $R_{15}$ はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成する場合がある。〕で表わされる連結基

であり、該一般式(a)の化合物が $SO_3H$ 基を持たない場合は少なくとも2つの $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基を有し、一般式(a)の化合物が $SO_3H$ 基を持つ場合は、式中に $COOH$ 基及び $COSH$ 基から選ばれた基が少なくとも $SO_3H$ 基の数と同数である。〕

〔化7〕



〔式中、 $Pc$ は金属を含有するフタロシアニン核であり、 $R_{18}$ 、 $R_{19}$ 、 $R_{20}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アルケニル基、置換アルケニル基、アラールキル基又は置換アラールキル基であり、 $L_1$

は2個の連結基であり、 $X_2$ はそれぞれ独立にカルボニル基又は下式(7)、(8)又は(9)

〔化8〕

(7)



(8)



(9)



〔式中、 $Z_2$ はそれぞれ独立に $NR_{21}R_{22}$ 、 $SR_{22}$ 又は $OR_{23}$ であり、 $Y_3$ はそれぞれ独立に水素原子、塩素原子、 $Z_2$ 、 $SR_{24}$ 又は $OR_{24}$ であり、 $Y_4$ はそれぞれ独立に塩素原子又はCN基であり、 $R_{21}$ 、 $R_{22}$ 、 $R_{23}$ 、 $R_{24}$ はそれぞれ独立に水素原子、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、アラールキル基又は置換アラールキル基であり、又は $R_{21}$ 及び $R_{22}$ はこれらが結合された窒素原子と一緒に5員環又は6員環を形成してもよい。〕で表わされる連結基であり、 $G$ は $COSH$ 基

及び $COOH$ 基から選択された1個又は2個の基によって置換された無色の有機基であり、(j+k)は3～4であり、一般式(b)の化合物は少なくとも一つの $SO_3H$ 基を有し、かつ $COSH$ 基及び $COOH$ 基から選択された基を $SO_3H$ 基と同数以上有する。〕

【請求項2】 マゼンタインクが、遊離型の型前記一般式(1)で示される色素から選ばれる少なくとも一種の色素、及び下記A群中に示されるキサンテン色素から選ばれる少なくとも一種の色素とを含有するインクであ

ることを特徴とする請求項1記載のカラー画像の形成方法。

〔A群〕カラーインデックス（C. I. ）において、アシッドレッド50、51、52、87、91、92、93、94、95、98、及び289、ベシックレッド

1、ベシックバイオレット10

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0019

【補正方法】削除